

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BE

(11) Publication number : 05-107225

(43) Date of publication of application : 27.04.1993

(51) Int.Cl.

G01N 27/416

(21) Application number : 04-093994

(71) Applicant : MAX PLANCK GES FOERDERUNG
WISSENSCHAFT EV

(22) Date of filing : 14.04.1992

(72) Inventor : LIU JUN
WEPPNER WERNER

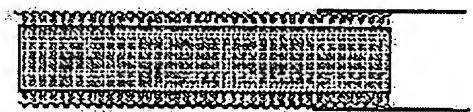
(30) Priority

Priority number : 91 4112302 Priority date : 15.04.1991 Priority country : DE

(54) CURRENT GAS SENSOR AND METHOD FOR CURRENT-SELECTIVELY MEASURING PARTIAL PRESSURE OF ONE OR MORE KINDS OF GASES

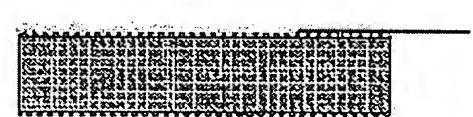
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a current gas sensor for selectively measuring the partial pressure of a gas with high accuracy and a method by which the partial pressure of one or more kinds of gases can be measured current-selectively.

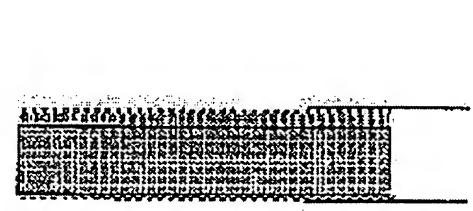


(a)

CONSTITUTION: A gas sensor is provided with a solid electrolyte and an inactive electrode. In an electrolyte contained in the sensor, ions contained in the electrolyte cause a secondary equilibrium reaction with a gas to be measured while generating an electrically measurable signal and form a reaction product when a current or voltage is impressed upon the electrolyte. A favorable solid electrolyte is polycrystalline Na⁺- β'' aluminum monoxide, NASICON, zirconium oxide(CSZ) stabilized to a hexagonal system, or tetragonal zirconium oxide(TZP). This method is composed of the impression of the current or voltage upon the solid electrolyte, provocation of the reversible formation of at least one kind of ions or a compound which generates the ions contained in the electrolyte and a redox product from the gas at the laminar boundary of the electrolyte, and measurement of generated electric signals.



(b)



(c)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-107225

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51) Int.Cl. ⁵ G 01 N 27/416	識別記号 6923-2J 6923-2J	府内整理番号 G 01 N 27/46	F I 3 1 1 Z 3 3 1	技術表示箇所
--	----------------------------	------------------------	-------------------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数15(全 10 頁)

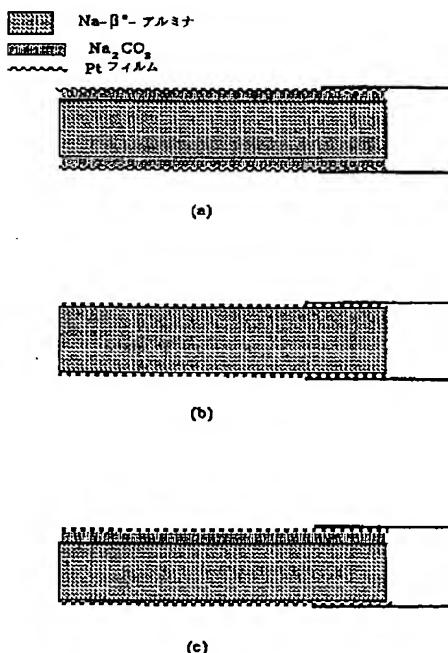
(21)出願番号 特願平4-93994	(71)出願人 390040420 マツクスープランクーゲゼルシャフト ツ ール フエルデルング デル ヴィツセン シヤフテン エー フアウ ドイツ連邦共和国 ゲツchinゲン ブンゼ ンストラーゼ 10
(22)出願日 平成4年(1992)4月14日	(72)発明者 ユン リウ ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト 80 ブファツフエンヴアルトリング 46 エフ
(31)優先権主張番号 P 4 1 1 2 3 0 2 . 6	(72)発明者 ヴエルナー ヴェツブナー ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト 80 ヴァインベルクヴェーク 20 アー
(32)優先日 1991年4月15日	(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)	

(54)【発明の名称】電流ガスセンサ及び1種以上のガスの分圧を電流選択的に測定する方法

(57)【要約】

【目的】高い精度でガスの分圧を選択的測定するための電流ガスセンサ及び1種以上のガスの分圧を電流選択的に測定する方法を提供する。

【構成】該ガスセンサは、固体電解質及び不活性電極を有する。センサ内に含有された固体電解質は、電流又は電圧を印加すると該電解質内に含有されたイオンが測定すべきガスと二次的平衡反応で電気的に測定可能な信号を発生しながら反応して反応生成物を形成する。有利な固体電解質は、Na⁺- β -酸化アルミニウム、ナシコン(NASICON)、立方晶に安定化された酸化ジルコニアム(CSZ)及び正方晶酸化ジルコニアム(TZP)の多結晶である。該方法は、不活性電極を備えた固体電解質に電流又は電圧を印加し、かつその際電解質の層界面に固体電解質内に含有される少なくとも1種のイオン又はイオンを形成する化合物及びガスからレドックス生成物の可逆的形成を惹起し、かつその際生じる電気信号を測定することによる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質及び不活性電極を有する、ガスの分圧を選択的に測定するための電流ガスセンサにおいて、固体電解質が、その相界面に電流又は電圧を印加すると、測定すべきガスと二次的平衡状態で可逆的な、電気的に測定可能なレドックス反応を開始するイオン又はイオンを発生する化合物を含有することを特徴とする電流ガスセンサ。

【請求項2】 固体電解質が1種以上のアルカリ金属を含有する請求項1記載のガスセンサ。 10

【請求項3】 アルカリ金属がナトリウムである請求項2記載のガスセンサ。

【請求項4】 固体電解質が $N a^+ - \beta^-$ -酸化アルミニウム又はナシコンである請求項1から3までのいずれか1項記載のガスセンサ。

【請求項5】 レドックス反応の生成物が $N a_2 CO_3$ である請求項1から4までのいずれか1項記載のガスセンサ。 20

【請求項6】 レドックス反応の生成物が $N a_2 O$ である請求項1から4までのいずれか1項記載のガスセンサ。

【請求項7】 電流又は電圧がパルス電流又は電圧である請求項1から6までのいずれか1項記載のガスセンサ。

【請求項8】 固体電解質と少なくとも1つの不活性電極との間にセンサ層を有し、該センサ層が反応生成物を有する請求項1から7までのいずれか1項記載のガスセンサ。 30

【請求項9】 2つの不活性電極と固体電解質との間にセンサ層を有する請求項8記載のガスセンサ。

【請求項10】 1種以上のガスの分圧を同時に電流選択的に測定する方法において、不活性電極を備えた固体電解質に電流又は電圧を印加し、かつその際電解質の層界面に固体電解質内に含有される少なくとも1種のイオン又はイオンを形成する化合物及びガスからレドックス生成物の可逆的形成を誘導し、かつその際生じる電気信号を測定することを特徴とする、1種以上のガスの分圧を同時に電流選択的に測定する方法。 40

【請求項11】 周期的に変化する電流又は電圧を使用する請求項10記載の方法。

【請求項12】 固体電解質がアルカリ金属イオンを含有する請求項10又は11記載の方法。

【請求項13】 アルカリ金属イオンがナトリウムイオンである請求項12記載の方法。

【請求項14】 電解質として $N a^+ - \beta^-$ -酸化アルミニウム又はナシコンを使用する、請求項10から13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項15】 誘導レドックス生成物が $N a_2 CO_3$ 及び/又は $N a_2 O$ である請求項10から14までのいずれか1項記載の方法。 50

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い精度でガスの分圧を選抾的に測定するための電流ガスセンサ、並びに該センサを使用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガス混合物の分析並びに個々のガスの分圧の測定は、益々重要になってきた。従って、既にプロセス経過の自動的制御、環境保護における監視及びバイオ技術の分野におけるガスセンサは公知である。この場合、一般に大抵の種類のガスセンサにおいては固体のイオン導体が使用される、それというのも該導体は液状電解質に比較して多くの利点を有するからである。従来公知のセンサにおいては、電位差及び電流センサの間に差異があり、後者のセンサはしばしばポラログラフィックセンサとも称される。

【0003】 最も古くから公知のガスセンサは、ガス電極を有する電位差濃淡電池である。この場合には、EMKがネルンストの方程式：

【0004】

【数1】

$$E = \frac{R T}{n F} \ln \frac{p O_2}{p O_2 (\text{基準})}$$

【0005】 [上記式中、Rはガス定数、Fはファラディー定数、Tは絶対温度及びnは電極反応に関与する電極の数を表す]に基づき決定される。

【0006】 ガスセンサとして使用された第1の上記種類の電池は、固体電解質として酸化ジルコニウムを含有しつつ以下のように構成されている：

$$P_t, O_2 [p O_2 (\text{基準})] / ZrO_2 (CaO) / O_2 [p O_2], P_t$$

上記装置内において基準酸素もしくはその活性度を一定に保持すると、測定すべき電圧Eを介して未知の酸素分圧 $p O_2$ を決定することができる。

【0007】 このような酸化ジルコニウム電解質をベースとした酸素センサは、ほぼ1965年か市販された。また、固体電解質を用いて別のガス、例えば C_1_2 及び $S O_2 / S O_3$ を測定することができるガスセンサも公知である [J. Fouletier et al., Sensors and Actuators, 3, (1982/83), 295及びW. L. Worrel et al., Sensors and Actuators, 2 (1982) 385]。

【0008】 固体電解質が改質された表面を有する電流ガスセンサも公知である。この種のセンサは、以下のように構成されたガルバニー電池である：

基準電極/固体電解質/改質表面層/導電体、ガス
この場合には、電解質とガスの間に付加的な中間層、即ちいわゆるガス反応性層によって平衡が生ぜしめられる。この場合、一般に電解質に薄い層又はフィルムが導電性物質と一緒に施される（西獨国特許出願公開第29

26172号明細書)。このことを基本として、C₁₂、O₂及びCO₂を測定することができる一連のセンサが既に公知である[W. Weppner et al., Solid State Ionics, 18+19(1986), 1223及びWeppner et al., Sensors and Actuators, 12 (1987) 4498及びJ. Liu及びW. Weppner, Solid State Communications, 76 (1990), 311]。

【0009】電流固体電解質センサは、前記の電位差センサとは異なり飽和電流の原理を基礎とする。電流センサは、僅かな圧力変動に対して著しく敏感であり、従つて高い精度で分圧を示す。得られた信号、即ち飽和電流 I_{sat} は直接測定すべきガスのガス分圧に比例するので、該測定装置は著しく簡単である。更に、飽和電流は温度及び系の全圧に対して比較的鈍感である。また、電流センサは著しく低い温度、即ち電位差センサよりも200°C以上低い温度で作動させることができる。電流センサは、該センサを飽和電流の範囲内で作動させるために十分な高さである電圧を必要とするにすぎない。最後に、電位差センサとは異なり電流ガスセンサは基準電極を用いなくても作動させることができ、それによりこのような装置の構造並びに駆動も同様に著しく簡単になる。

【0010】このような電流酸素センサは、既にDietz著 "Solid State Ionics 6, (1982), 175 及びH. Jahnke et al 著 "Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, (1988), 1250並びに T. Seiyama 編集(Elsevier, Amsterdam 1988), T. Takeuchi et al.著 "Chemical Sensor Technology" Vol. 1, p.79 から公知である。該文献に記載されたセンサでは、立方晶に安定化された酸化ジルコニアム(CSZ)が使用される。

【0011】しかしながら、飽和電流の原理に基づき作動するセンサは、ガスを電解質を通して導かねばならないという欠点を有する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従つて、本発明の課題は、前記の欠点を排除し、しかも電流センサの利点を維持したガスセンサを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題は、固体電解質と不活性電極からなる、高精度でガスの分圧を選択的に測定する電極ガスセンサによって解決される。本発明によれば、固体電解質は、その相界面に電流及び電圧を印加すると、測定すべきガスと二次的平衡状態で可逆的な、電気的に測定可能なレドックス反応を開始するイオン及びイオンを発生する化合物を含有するように選択されている。レドックス生成物の形成により、電荷は化学物質の形で結合され、それにより電気的に測定可能な信号が発生する。

【0014】有利な1実施態様によれば、本発明によるガスセンサは、固体電解質と不活性電極の間に、電流に

より誘導された、二次的平衡のレドックス反応の反応生成物からなるか又はそのような物質を少なくとも部分的に、場合により別の物質と一緒に含有する薄いセンサ層を含有する。特に有利な実施態様では、このようなセンサ層は固体電解質と2つの不活性電流との間に配置されている。

【0015】本発明はまた、固体電解質で1種以上のガスの分圧を同時に電流選択的に測定する方法に関し、該方法は、不活性電極を備えた固体電解質に電流又は電圧を印加し、かつその際電解質の層界面に固体電解質内に含有される少なくとも1種のイオン又はイオンを形成する化合物及びガスから二次的平衡反応において電荷の消費又は発生下に境界面で可逆的に進行するレドックス生成物の可逆的形成を誘導し、かつその際生じる電気信号を測定することを特徴とする。本発明の有利な1実施態様によれば、周期的に変化する電流又は電圧を印加する。この手段は、固体電解質のイオンとガスとの反応により生じるレドックス生成物が、可逆的に進行する反応により永久的に再びその出発物質に戻され、それにより該物質が消耗されないという利点を有する。従つて、生成反応は、新たな電流又は電圧パルスで再度誘導し、かつその際生じる電気信号を同様に再び新たに測定することができ、しかもレドックス反応のために必要な反応パートナーを新たに相界面に導入する必要がない。従つて、大きな路程に亘るイオンの移動は、本発明による方法においては不要である。

【0016】レドックス反応の動的制御により、レドックス生成物の形成が種々異なった早さで進行すれば、複数のガスの分圧を測定することができる。この進行制御は、反応パートナーの相応する選択により行うことができる。このような選択は当業者にとって周知であり、かつ簡単な実験でもしくは直接的考察により可能である。

【0017】本発明によるセンサで使用すべき不活性電極は、当業者に周知である。これは一般に、電流を導きかつ測定すべき1種以上のガスに対して不活性である材料からなる電極である。有利な電極材料は貴金属であり、この場合白金が特に有利である。

【0018】本発明による方法で使用すべき固体電解質も同様に当業者に周知である。このためには特に、測定すべきガスと一緒に電流又は電圧下で誘導される可逆的に進行する化学的レドックス反応を惹起するイオンを含有するような固体電解質を使用する。有利な本発明による固体電解質は、反応することができるイオンを含有するNa⁺-β"-酸化アルミニウム、ナシコン(NASICON)、立方晶に安定化された酸化ジルコニアム(CSZ)及び正方晶酸化ジルコニアム(TZP)の多結晶である。有利な反応可能なイオンは、Na⁺及びCa²⁺である。本発明によれば、周期的に変化する電流及び電圧としては、鋸歯状又は正弦曲線状曲線を有するものである。

【0019】同様に有利であるのは、式：

$A_x MX_2$

[式中、AはLi, Na, K及びHからなる群から選択され、Mは遷移金属を表し、かつ有利にはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Nb, Mo, Lh, Th, W, Reからなる群から選択され、かつxは0と、Aとの内位添加化合物の飽和範囲との間の値、有利には0.5~1.2の数を表す]で示される内位添加化合物である。

【0020】特に有利な化合物は、 $Na_x CO_2$ 及び $Na_x NiO_2$ 、特にナトリウム化合物 $Na_{0.7}COO_2$ である。

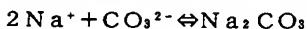
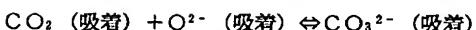
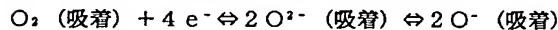
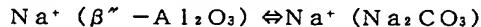
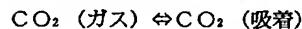
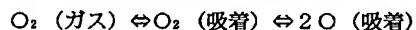
【0021】本発明によるガスセンサで得られる動的又は電流信号は、ガスの測定すべき濃度に対して線形に比例しかつ信号とガス圧との間の線形関係により高い感度並びに短い応答時間を生じる。本発明によるガスセンサの原理は、低い電気ノイズ信号が固体電解質成分と測定すべきガスとの間の固体電解質の相界面で形成される二次的化学平衡に作用し、それによりこの平衡が可逆的に移動せしめられることを基礎とする。

【0022】ノイズ信号は電圧又は電流信号であってよい。有利には、電流もしくは電圧によって誘導される反応生成物の連続的成長を阻止しかつ該生成物を先に構成されたと同じ程度で再構成する周期的ノイズ信号を使用する。この場合、ノイズ信号への応答として発生する電流を測定する。この電流は、電極反応に関与するガスの濃度に依存する。電極反応は種々のガスに関して異なるので、本発明によるガスセンサを用いて、異なる動的反応定数に基づき並列的に複数の異なったガスを測定することが可能である。

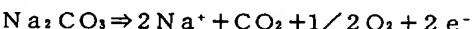
【0023】振幅及び周波数の選択は、当業者によって簡単な実験により、最適な感度が達成されるように選択することができる。これらのパラメータは、その都度の特殊な電極反応に依存しかつ例えば CO_2 ガスに関しては0.5Hzの周波数で10~100mVである。

【0024】ノイズ信号がガスに感應する電極に作用すると、該電流は2つの成分、即ちファラディー成分と非ファラディー成分から合成される。非ファラディー成分は、境界相二重層から形成されたコンデンサの充電及び放電により発生する。ファラディー電流は電極での反応により生じる、即ち反応パートナーの濃度並びにガスに感應する層の化学量の変化に依存する。

【0025】 $Na^+ - \beta'' -$ 酸化アルミニウム電解質の電極表面で CO_2 を測定する際に進行するレドックス反応は、以下のように表すことができる：



印加した電圧により本発明による電池が強度に極性化されると、アノード反応は以下のように表すことができる：



その際、カソードでは以下の反応が起こる：



特に周期的に繰り返す電圧を印加して、平衡が生じた後に、アノード電流 I_A 及びカソード電流 I_C は同じである。

【0026】

【実施例】次に図示の実施例により本発明を詳細に説明する：図1は、電流とガスの分圧との特徴的関係を示す。しかしながら、それに対して選択的に、電流量を制御し、かつ該電流を維持するために必要であるその都度の電位を表示することも可能である。

【0027】図2は、 $Na^+ - \beta'' -$ 酸化アルミニウム(β' -タイプ、Ceramatec, Salt Lake City, USA)からなる固体電解質を含有する本発明による電池の構成を示し、かつ固体電解質の上に厚さ300Åの Na_2CO_3 フィルムが多孔性Ptフィルムと一緒に蒸着されている。同様に、対称的Pt/ $Na^+ - \beta'' -$ 酸化アルミニウム/Pt及び対称的Pt/ $Na^+ - \beta'' -$ 酸化アルミニウム/ Na_2CO_3 /Pt電池(図2b及び図2c)を構成する。

【0028】図2aの電池を石英管に入れ、該管に CO_2 , O_2 及びArを200cm³/minの速度で貢流させた。ガス混合物を流量コントローラ(Tylan F.C.-280及びTylan F.C.-260)を用いて制御しかつ温度をユーロターム-プロポーションナル-温度コントローラを用いてクロメリーアルメル(Chromel-Alumel)熱電対を使用して±1°Cの範囲内に保持した。

【0029】全ての測定のための電気回路は、図3に示されている。この場合、ポテンシオスタット(JAISSLE IMP 83)を用いて、図2に示されているような、本発明による電池に電圧を印加した。次いで、発電機(Hewlett Packard 8116A)を用いて正弦又は鋸歯状電圧を発生させ、かつ反応電流を使用電圧の関数として記録した。エージング及び測定すべき系内での本発明による電池の平衡化後に、40mHzの周波数で低い振幅(10~100mV)を有する電位ノイズを使用した。

【0030】図4は、500°Cで種々の CO_2 濃度で前記装置を用いて得られた結果を示す。この図面から明らかのように、最大電流強度は CO_2 の圧力が上昇すると増大する。この場合得られた電流変化 I° の値は、 CO_2 不含の $O_2 - Ar$ 混合により惹起されるバックグラウンド電流を引き算することにより得られる。

【0031】図5には、 CO_2 におけるノイズ信号の周波数に対する依存性が示されている。この図面から、周

波数を高めると電流の上昇も起こることを推察することができる。非ファラディー電流の成分は周波数に比例するので、この周波数依存性を、二重層により惹起された電池のコンデンサ容量を決定するために使用することができる。

【0032】図6及び図7には、E0（電流が0である場合の電位）とI0（電圧が0である場合の電流）との関係が示されている。低い分圧ではE0は大きいことは明らかである。このことは、反応体の低い濃度による電極の極性化は大きいことを示す。

【0033】図8には、飽和電流の効果が示されている。即ち、CO₂分圧 > 300 vpm では電流振幅はそれ以上上昇しないことが判明した。この現象は、電極反応が境界面もしくは層を介する緩慢なナトリウムイオン輸送に基づき制限されることにより生じる。この場合、Na₂CO₃層も拡散バリアとして作用する。

【0034】図9は、一定のCO₂圧における電流振幅と電圧振幅との比例関係を示す。この線形関係から、インピーダンス（電圧振幅を電流振幅で割り算することにより得られる）は電解質内の抵抗よりも大きいことが明らかである。このことから、電極表面への電荷輸送を含む境界相プロセスがインピーダンスの主原因であることが分かる。

【0035】図10には、電流／圧力曲線の温度依存性が示されている。この図面から推測されるように、電流／圧力関係は高い温度では常に線形になる、それにより分圧の小さい変化を特に正確に測定することができる。

【0036】本発明によれば、電圧ノイズにより惹起される電流変化をガスの分圧を測定するために使用するこ

とができる、2つの対称的又は非対称的電極を有する固体電解質となる電池を製造することができる事が判明した。従って、電流変化のガスの分圧に対する依存性を、ガスの濃度測定に使用することができる。このような本発明による電池は、基準電極なしで作動するガスセンサとして使用される。種々のセンサ層を形成することにより、同一の電池を種々のガス例えばNO_x, SO₂, CO₂及びO₂の測定のために使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電流とガスの分圧との特徴的関係を示す図である。

【図2】Na⁺ - β'' - 酸化アルミニウムからなる固体電解質を含有する本発明による電池の構造を示す図である。

【図3】全ての測定のための電気回路を示す図である。

【図4】500°Cで種々のCO₂濃度で前記装置を用いて得られた結果を示す図である。

【図5】CO₂におけるノイズ信号と周波数との関係を示す図である。

【図6】E0（電流が0である場合の電位）とI0（電圧が0である場合の電流）との関係を示す図である。

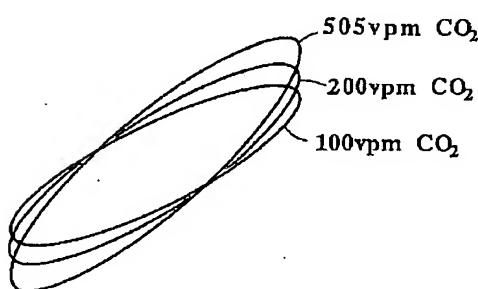
【図7】E0（電流が0である場合の電位）とI0（電圧が0である場合の電流）との関係を示す図である。

【図8】飽和電流の効果を示す図である。

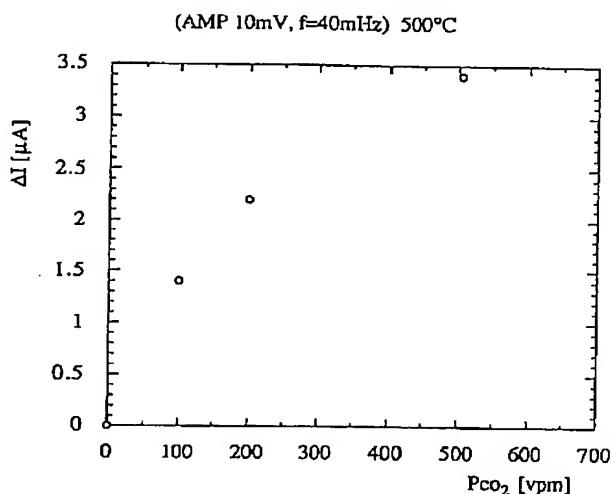
【図9】一定のCO₂圧における電流振幅と電圧振幅との比例関係を示す図である。

【図10】電流／圧力曲線の温度依存性を示す図である。

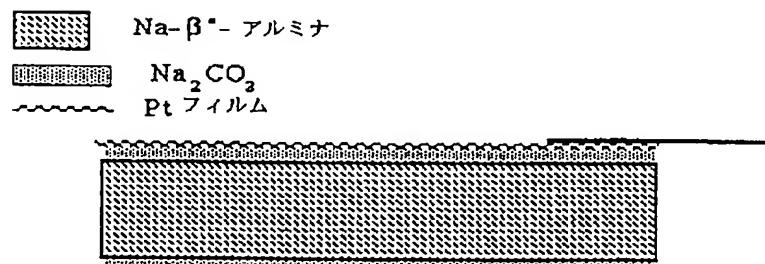
【図1】



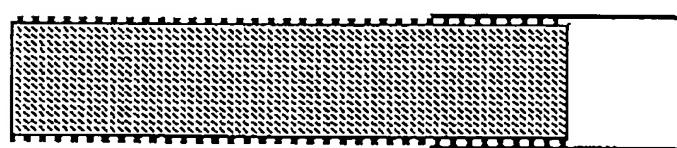
【図4】



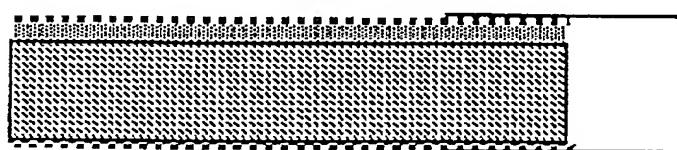
【図2】



(a)

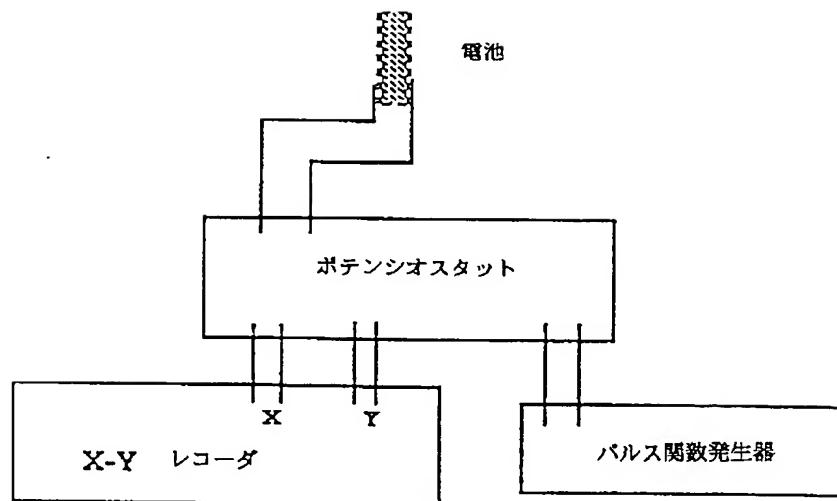


(b)

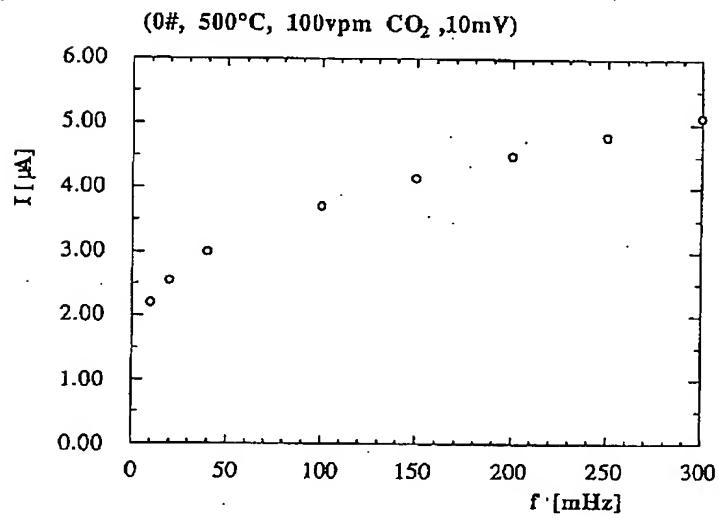


(c)

【図3】

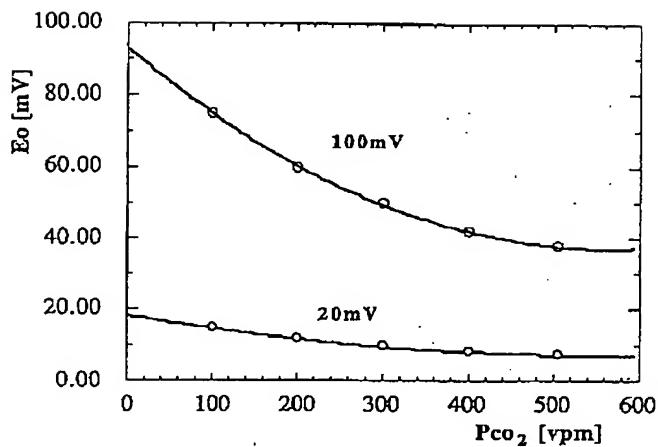


【図5】

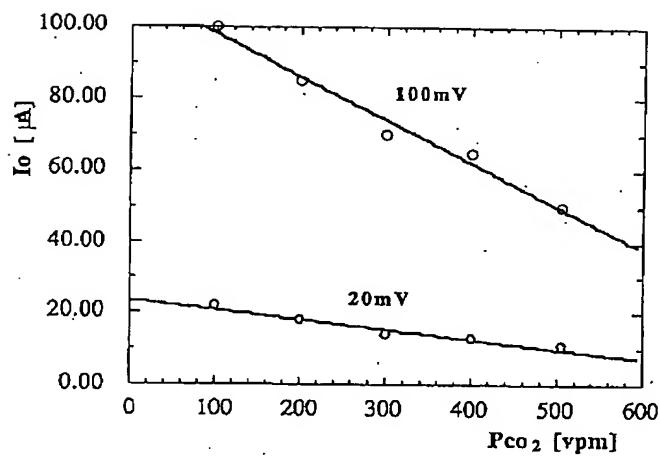


【図6】

3# 500°C

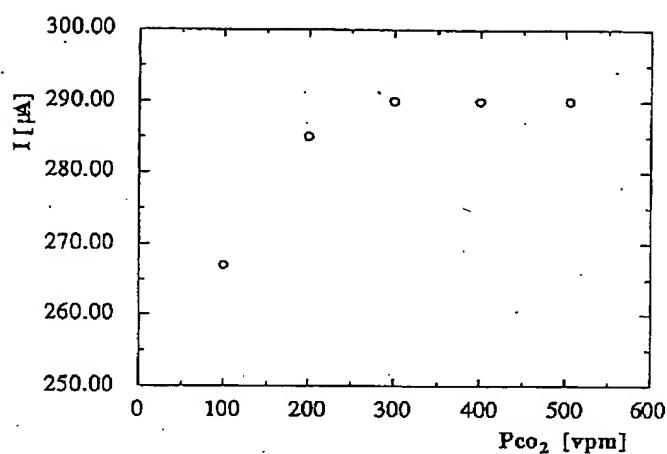


【図7】

3# 500°C ($f=0.5\text{Hz}$)

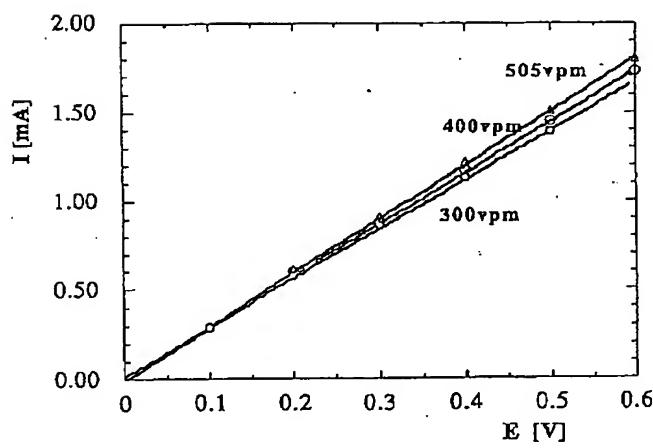
【図8】

3# 500°C (100mV, 0.5Hz)

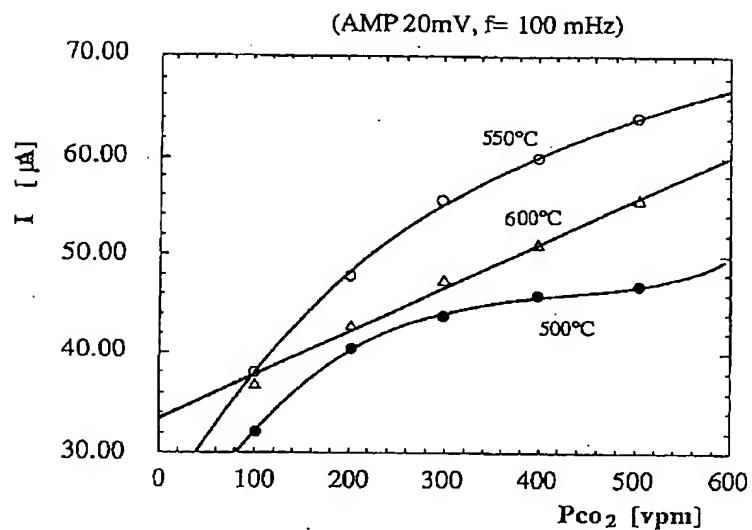


【図9】

-3# 500°C (0.5Hz)



【図10】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.